

低熱膨張ポリイミド絶縁膜形成とエレクトロニクス材料への応用

著者	三輪 崇夫
号	1650
発行年	1995
URL	http://hdl.handle.net/10097/10457

氏 名	三 輪 崇 夫
授 与 学 位	博 士 (工 学)
学 位 授 与 年 月 日	平 成 8 年 1 月 10 日
学 位 授 与 の 根 拠 法 規	学 位 規 則 第 4 条 第 2 項
最 終 学 歴	昭 和 57 年 3 月 東北大学大学院工学研究科材料化学専攻前期課程修了
学 位 論 文 課 題	低熱膨張ポリイミド絶縁膜形成とエレクトロニクス材料への応用
論 文 審 査 委 員	東北大学教授 松田 實 東北大学教授 田中 實 東北大学教授 内田 勇

論 文 内 容 要 旨

日本のエレクトロニクス産業は半導体、大型計算機を中心に飛躍的發展を遂げてきた。高分子材料は、これらを支える重要な基幹技術として、半導体の高集積化及び高速化、大型計算機の高速度化及び大容量化に重要な役割をはたしている。

その中で、ポリイミドはぬきんでた耐熱性、機械特性、電気特性を有し、従来用いられてきた無機絶縁膜材料を凌ぐ材料として注目され研究されている。特に、低熱膨張ポリイミドは、配線金属である銅やLSIと熱膨張係数を一致させることが可能であることから、従来の有機材料に比べ大幅に熱応力を低減できる画期的材料である。

本論文は高密度実装基板、高速論理集積回路などの絶縁膜にこの低熱膨張ポリイミドを適用する目的で行われた研究成果をまとめたものである。絶縁膜形成に関し、ポリイミド前駆体溶液の安定性と流動特性、ポリイミド前駆体の種類とイミド化反応条件が熱膨張係数に及ぼす影響、及びその基礎となるポリイミドの相互作用等について検討しエレクトロニクス材料として適用した結果を述べた。また、本研究においては低熱膨張ポリイミドの新たな前駆体であるポリアミド酸エステル合成法の開発も行った。以下に本論文の概要を要約する。

第1章は序論であり、研究の背景と目的について述べた。すなわち、電子機器の高性能化とそれに伴う配線技術の推移を大型計算機用モジュール基板と論理LSI配線とを例として解説し、誘電率が低く微細加工性に優れた絶縁膜材料が不可欠であることを説明し、これらの特性を備えしかも耐熱性と機械特性にも優れるポリイミド絶縁膜が近い将来不可欠になることを明らかにした。また、このような特徴を有するポリイミドの中でも無機材料や金属材料と同等の熱膨張率を有する低熱膨張ポリイミドは、配線金属やLSI材料であるSiなどの無機材料と複合化した場合の熱応力を大幅に低減できるため、ポリイミド絶縁膜材料として最も有望であることを明らかにした。

また、ポリイミド絶縁膜の形成工程を解説し、ポリイミド前駆体としてはポリアミド酸とポリアミド酸エステルがあること、一般にポリイミド絶縁膜はポリイミド前駆体のNMP溶液をスピンコート法によって添付したものを300℃から400℃で加熱することによって、溶媒を除きまたイミド化反応を進行させ形成することを述べた。また、ポリイミド絶縁膜の重要な特性である平坦性や熱物理特性はこの前駆体溶液の性質や加熱過程に強く影響され、従ってポリイミドの特性を最大限に生かすには、ポリイミド前駆体の安定性と流動特性、ポリイミド前駆体の種類やイミド化反応条件がポリイミドの特性に及ぼす影響、およびそれらの基礎となるポリイミドの高次構造や相互作用を明らかにする必要があることを述べた。

第2章では低熱膨張ポリイミドの前駆体であるPAA (BPDA/PDA) とPAE (BPDA/PDA) のNMP溶液の安定性及び流動特性について検討した。溶液の安定性に関しては光散乱法による検討を行い、流動特性についてはDe GenneやDoi-Edwards等によって定式化された濃厚高分子溶液理論の適用を行った。

ポリアミド酸とポリアミド酸エステル溶液の安定性について検討し、PAA (BPDA/PDA) 溶液は高温で保持すると分子量低下を原因とする粘度低下を生じるが、PAE (BPDA/PDA) 溶液の粘度は安定であることを明らかにした。PAA (BPDA/PDA) 溶液の粘度変化の原因を光散乱法、粘度法によって検討し、分子量平衡による重量平均分子量の低下が主要因であることを明らかにした。この結果をもとに、加熱によりあらかじめ分子量平衡を達成させ、ポリアミド酸溶液粘度の安定性を大幅に改善した。またこの検討を進める中でPAA (BPDA/PDA) 希薄溶液の性質は膨潤したガウス鎖であり、従来の低熱膨張タイプでないポリアミド酸溶液と変わらないことも明らかにした。

前駆体溶液の流動特性について検討し、同一濃度で比較した場合、PAA (BPDA/PDA) の溶液粘度はPDE (BPDA/PDA) に比べはるかに高くなることを明らかにした。その原因について濃厚高分子溶液理論に従い解析した結果、PAA (BPDA/PDA) の相関長は 46\AA でありPAE (BPDA/PDA) の値に 26\AA に比べ大きいことが主要因であることを明らかにした。これらの溶液の粘度は、臨界濃度で規格化した還元粘度を用いることにより統一的に理解できDoi-Edwards等の定式化が適用できることを示した。流動の活性化エネルギーはPAA (PMDA/DDE) の場合 8.5kcal/mol であり、PAE (BPDA/PDA) の場合 3.7kcal/mol でありやはり両者で大きく異なることを明らかにした。またこの原因はそれぞれの前駆体と容媒であるNMPとの間の相互作用の違いにあることを推測した。

第3章では低熱膨張ポリイミドPI (BPDA/PDA) の熱膨張係数の支配要因について、PAA (BPDA/PDA) とPAE (BPDA/PDA) を前駆体として用い、イミド化反応条件の影響について検討した結果を述べた。

まず、イミド化反応に先立つ乾燥工程での温度がポリイミドの熱膨張係数に与える影響について現象論的検討を行った。その結果、PAA (BPDA/PDA) を用いると乾燥温度によってシリコンウエハー ($0.3 \times 10^{-5}\text{K}^{-1}$) なみまでの低熱膨張化が可能であること、PAE (BPDA/PDA) を用いた場合はPAA (BPDA/PDA) ほどの低熱膨張化は達成されない反面、乾燥温度によらず銅 ($1.7 \times 10^{-5}\text{K}^{-1}$) とほぼ同じ熱膨張係数を得ることがわかった。従って、シリコンウエハーと複合化する場合にはPAA (BPDA/PDA) を用い銅配線と複合する場合にはPAE (BPDA/PDA) を用いることにより、熱応力低減に関して最大の効果を発揮することになることを明らかにした。

この現象について、さらに容媒であるNMPとの分子化合物形成の観点から整理した結果、低熱膨張ポリイミドの熱膨張係数には、前駆体中のカルボキシル基とNMP中のカルボニル基の間で形成される、前駆体の繰り返し単位とNMPの1:2分子化合物の生成が重要であり、PAA (BPDA/PDA) の場合、乾燥工程で定量的なNMPとの1:2分子化合物を形成した場合に最も熱膨張係数が小さくなることを明らかにした。

次に、熱膨張係数とフィルムの高次構造の関係をポリイミドフィルムの面内配向、結晶構造等について検討した。その結果、PAA (BPDA/PDA) を前駆体とした場合、ポリイミドの面内配向が大きいほど熱膨張係数が小さくなることを明らかにした。さらに、前駆体の構造によらずPI (BPDA/PDA) の熱膨張係数は結晶構造の影響を強く受け、ポリイミド環の面間距離が小さく結晶化度が大きくなるほど熱膨張係数は小さくなることを明らかにした。

第4章では、ポリイミドの相互作用と分子構造およびイミド化プロセスの関係をモデル化合物およびポリイミドについて検討した結果について述べた。検討には赤外吸収、可視紫外吸収、蛍光スペクトルを用いた。

モデル化合物としてビスイミドを合成検討し、赤外吸収スペクトルにおいてイミド環の特性吸収でありカルボニル基の伸縮振動に帰属されるイミドIバンドは分子のバックング、同じくイミド環の窒素とイミド間に隣接する基の間のC-N結合の伸縮振動に帰属されるイミドIIバンドはイミド環と隣接する芳香環の二面体角のパラメーターとして使えることを示した。また、稀薄溶液の可視紫外吸収スペクトルと量子化学計算結果をもとに紫外吸収スペクトルの吸収端はアミン成分からイミド環に電子が移動する分子内電荷移動錯体の $p-p^*$ 遷移に帰属されることを示した。

PI (PMDA/DDE) とPI (BPDA/PDA) をとりあげ、膜厚とイミド化の方法がコンフォーメーションと相互作用に与える影響について検討した。膜厚は 300\AA - $2\mu\text{m}$ とし、イミド化には熱イミド化と化学イミド化を用いた。コンフォーメーションは赤外吸収スペクトルを用いて、相互作用は蛍光スペクトルを用いて検討した。

その結果、フレキシブルなPI (PMDA/DDE) の立体構造は膜厚に敏感であり、薄膜化するほど平面に近い構造をとること、低熱膨張ポリイミドであり剛直なPI (BPDA/PDA) の立体構造は膜厚、イミド化法いずれにも影響されないことを明らかにした。また、相互作用のついて蛍光スペクトルを用い電荷移動錯体の形成の状況の検討を行い、電荷移動錯体の形成状況はコンフォーメーションより敏感であり、フレキシブルなPI (PMDA/DDE) でも剛直なPI (BPDA/PDA) でも膜厚とイミド化方法の影響を受け、膜が厚い場合には熱イミド化と化学イミド化では得られるポリイミドの相互作用は異なることを明らかにした。さらに、薄膜中での相互作用は結晶構造に影響を強く受け、PI (PMDA/DDE) では1000Å以下、PI (BPDA/PDA) では300Å以下で化学イミド化した場合でも熱イミド化した場合と同じ相互作用が得られることを明らかにした。

第5章では本論文で用いた低熱膨張性ポリアミド酸エステルPAE (BPDA/PDA) の合成方法を確立した結果について述べた。

PAE (BPDA/PDA) は3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸ジアルキルエステルジクロライドとp-フェニレンジアミン (PDA) から合成した。3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸ジアルキルエステルジクロライドはBPDAと対応するアルコールを反応させてエステルとした後、塩化チオニルで塩素化して得た。酸塩化物は安定性が悪く加熱によって容易に逆反応を起こし酸無水物に戻る。したがって、定量的合成のためには酸塩化物を40℃以下で取り扱う必要がある。エステル残基はメチル基、エチル基、n-プロキル基、n-ブチル基とした。いずれの場合にも合成は定量的であり生成したポリアミド酸エステルの重量平均分子量は51000 ~ 60000g/molであった。PAE溶液は、ポリアミド酸 (PAA) に比べ粘度が低く、PAE間で比較した場合は、アルキル基の分子量の小さいものほど粘性が低いことを明らかにした。

第6章ではエレクトロニクス材料への応用例について述べた。まず、LSI多層配線絶縁膜としての研究を行った。低熱膨張ポリイミドとプラズマCVD法によるSiO₂膜の積層絶縁膜を用いた半導体装置は、ポリイミド膜の特徴である平坦性と無機膜の特徴である耐湿信頼性を備えた優れたものであることを確認した。また高密度実層基板の試作を行い開発したポリアミド酸エステルが層間絶縁膜材料として適当な材料であることを明らかにした。またフレキシブル基板の用途においても極めて有用であることを明らかにした。

審査結果の要旨

大型計算機などの配線技術の分野で絶縁性の高分子材料の果たす役割は非常に大きい。有機高分子のポリイミドPIはすぐれた耐熱性、機械的特性、電気特性を有し、無機絶縁材料を凌ぐ材料であるが、特に低熱膨張性のPIは配線金属の銅やLSIに用いるシリコンと同程度の熱膨張係数を有することから注目されている。本論文は低熱膨張性PIの前駆体の化学構造、溶液の物性、イミド化の条件がPI膜の諸特性、特に熱膨張係数に及ぼす影響を明らかにした研究をまとめたもので、全編7章よりなる。

第1章は序論である。

第2章では、低熱膨張PIの前駆体であるポリアミド酸PAAとポリアミド酸エステルPAEのN-メチルピロリドンNMP溶液の経時安定性はあらかじめ溶液を加熱して分子量平衡を達成することにより高くし得ること、流動特性については、濃厚高分子溶液理論で解析し、PAA溶液の粘度がPAEに比べて高い理由を高分子鎖の広がりと形態の違いにより説明している。

第3章では、PAA及びPAE前駆体溶液をシリコンウェハー上に塗布、加熱し、イミド化により得られるPIの熱膨張係数の支配因子を検討し、PAAからはシリコンウェハーと同程度に低い熱膨張係数のPIが得られるのは、PAAはNMPと1:2の結晶性の分子化合物を生成し得る構造を有していることによると結論している。

第4章では、PI膜の分子間相互作用に及ぼす分子構造の影響をPIのモデルとなり得る10種類の低分子化合物を用いIR、UV-Vis、蛍光のスペクトル解析より検討しているが、IRのイミドIバンドは分子のパッキングの、イミドIIバンドは芳香環の二面体角のパラメータとして用い得ることを示すとともに、膜厚によるPIの立体構造への影響について考察している。第5章では、PIの前駆体の新しい合成ルートを確認したこと、及び最適の合成条件について述べている。

第6章では、本論文で合成したPIを多層配線絶縁膜に用いて高密度実装基板の試作を行い、層間絶縁膜材料として実用可能であることを示した。

第7章は総括である。

以上要するに本論文は、ポリイミドを高密度配線やLSIの絶縁膜に用いる目的でPI前駆体溶液の特性、イミド化条件が及ぼすPI膜の熱膨張係数への影響、PI分子間の相互作用などについて研究し、実用化し得る膜形成条件を示したもので高分子材料工学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士（工学）の学位論文として合格と認める。